

DOCKET NO.: 258096US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenichi FUJINO et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/02308

INTERNATIONAL FILING DATE: February 28, 2003

FOR: AQUEOUS DISPERSION, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USES THEREOF

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

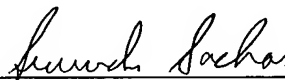
COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2002-058419

DAY/MONTH/YEAR
05 March 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/02308.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-058419

[ST.10/C]:

[JP2002-058419]

出 願 人

Applicant(s):

日本製紙株式会社

REC'D 25 APR 2003

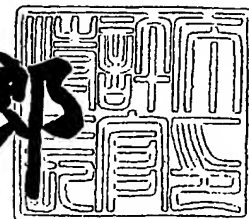
WIPO PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3024267

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA-W0121CT

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 3/03

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙株式会社 化
成品開発研究所内

【氏名】 藤野 謙一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市飯田町 2 - 8 - 1 日本製紙株式会社 化
成品開発研究所内

【氏名】 吉岡 英敏

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【住所又は居所】 東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074572

【弁理士】

【氏名又は名称】 河澄 和夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水性分散液、その製造方法及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩素含有率が5～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1～20重量%、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。

【請求項 2】 さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む請求項 1 記載の水性分散液。

【請求項 3】 重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を0.1～20重量%グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が5～40重量%まで塩素化した、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

【請求項 4】 前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる請求項 3 記載の水性分散液の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いたプライマー。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いた塗料。

【請求項 7】 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いたインキ。

【請求項 8】 請求項 1 又は 2 記載の水性分散液を用いた接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリプロピレン系樹脂成型品を塗装する際に使用する水性分散液に関する。さらに詳しくは、プライマー、塗料、インキ、ポリプロピレン系樹脂成型品を他の基材と接着する際の接着剤用途に適した水性分散液に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は化学的安定性が高く、廉価であり、物性バランスが優れ、リサイクル可能である等の理由により、自動車部品、家庭用電化製品、雑貨類向け成型品を中心に使用量が増加している。しかし、オレフィン系樹脂は非極性であり、塗装や接着が困難であるという欠点を有する。そこで、塩素化ポリプロピレンや酸変性塩素化ポリプロピレンをプライマー、あるいは塗料、インキ、接着剤の構成要素として使用するのが一般的である。

【0003】

従来、この塩素化樹脂は、トルエン、キシレン等の芳香族有機溶剤に溶解して使用されていたが、環境問題、安全衛生の観点から水性化の試みが広く行われている（特公平8-6009号、特開平5-209006号、特開平6-80738号、特許2769958号、W090/12656等）。しかし、これら水性樹脂には、基材へ塗布した後の乾燥・焼付工程で、溶剤系樹脂と比較して多大なエネルギーと時間を必要とする問題がある。

【0004】

この問題を解決するため、塩素化樹脂水性分散液のハイソリッド化及び低温焼付対応が求められるようになってきている。他方、ポリオレフィン基材の高剛性化が進んでおり、特に80～90℃程度の低温焼付条件では従来の塩素化樹脂発底の水性分散液では十分な付着力が得られず、対応が困難になってきている。更に、自動車部品用途では耐ガソール性等も兼ね備えることが求められるようになり、一層対応が困難な状況にある。

【0005】

低温焼付に対応する手段の一つとして原料ポリプロピレンの軟化温度を下げる方法が有効であるが、従来のチーグラ・ナッタ系触媒を用いる重合法で軟化温度を下げるためには、エチレンあるいは他の α -オレフィンの組成比を上げる必要があり、結果として付着性、耐ガソール性等の物性が低下する。物性低下を抑えるために塩素化樹脂の分子量を上げると、水性化工程での溶融粘度増加による分散不良が起こったり、得られた最終製品の粘度が上がるためハイソリッド化には向かない。

【0006】

また、従来のポリプロピレン、プロピレンとエチレンあるいは他の α -オレフィンの共重合体は分子量分布が広く、酸変性あるいは塩素化後の分子量分布も広くなるが、比較的低分子量の成分の存在により、付着性や耐溶剤性が低下する。特に、耐ガソール性の低下は著しく、これを改善するためには溶剤による抽出等を行って低分子量成分を除去する工程が必要となり、不経済である。

【0007】

一方、メタロセン触媒を使用して製造されるシンジオタクティックポリプロピレン（以下、SPP）は軟化温度が低く、分子量分布も狭いという特徴があり、このSPPを利用した塩素化樹脂からなるプライマーの技術が開示されている（特許3045498号）。しかし、基材の多くがチーグラ・ナッタ系触媒を使用して製造されるアイソタクティックポリプロピレン（IPP）を主成分としているため、十分な付着力が得られない。

【0008】

上記のように、従来の塩素化樹脂を使用した水性分散液では、ハイソリッド化、低温焼付に対応しつつ、良好な付着力、耐ガソール性を得ることはできなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリオレフィン基材への付着性、耐ガソール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。

【0010】

本発明者らは、本課題を解決するために鋭意検討を行った結果、メタロセン触媒存在下重合されたプロピレン系ランダム共重合体を発底としたカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液が、本課題を解決することを見いだした。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば以下の（１）～（８）が提供される。

（１）塩素含有率が５～４０重量％、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が０．１～２０重量％、重量平均分子量が１０，０００～３００，０００であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液。

（２）さらに、界面活性剤及び塩基性物質を含む（１）記載の水性分散液。

（３）重合触媒としてメタロセン化合物を用いて製造されたプロピレン系ランダム共重合体に、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物を０．１～２０重量％グラフト共重合した後、もしくは前に、塩素含有率が５～４０重量％まで塩素化した、重量平均分子量が１０，０００～３００，０００であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を、水中に分散させることを特徴とする水性分散液の製造方法。

（４）前記カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に、さらに、界面活性剤及び塩基性物質を添加して水中に分散させる（３）記載の水性分散液の製造方法。

（５）（１）又は（２）記載の水性分散液を用いたプライマー。

（６）（１）又は（２）記載の水性分散液を用いた塗料。

（７）（１）又は（２）記載の水性分散液を用いたインキ。

（８）（１）又は（２）記載の水性分散液を用いた接着剤。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の原料であるプロピレン系ランダム共重合体は、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて、主成分であるプロピレンと、モノマーとして他の α -オレフィンを共重合して得られたプロピレン系ランダム共重合体である。ノバテック（日本ポリケム（株）製）等の市販品を用いることもできる。

【 0 0 1 3 】

モノマーである他の α -オレフィンとしては、エチレン又は炭素数４以上のオレフィンからなる群から少なくとも１種を選択することができる。炭素数４以上のオレフィンとしては、１-ブテン、１-ヘキセン、４-メチル-１-ペンテン、１-オクテン等が挙げられる。メタロセン触媒を用いることにより、チーグ

ラー・ナッタ触媒よりも、共重合しうるモノマーの範囲を広げることができる。

【0014】

ここで使用されるメタロセン触媒とは、公知のものが使用できる。具体的には以下に述べる成分（A）及び（B）、さらに必要に応じて（C）を組み合わせ得られる触媒が望ましい。

成分（A）；共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表4～6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分（B）；化合物（B）とメタロセン錯体（A）を反応させることにより、該メタロセン錯体（A）を活性化することのできる助触媒（イオン交換性層状ケイ酸塩）。

成分（C）；有機アルミニウム化合物。

【0015】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、公知の方法（特開2001-206914など）で製造することができる。例えば、反応釜にプロピレン、エチレン、水素を供給しながら連続的にアルキルアルミニウムとメタロセン触媒を添加しながら製造を行う。

【0016】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、示差走査型熱量計（以下、DSC）による融点（以下、 T_m ）が115～165℃のものが好ましく、オレフィン組成や重合条件は適宜選択できる。165℃より高いと溶剤溶解性が低下する。115℃より低いと素材への付着性が低下する。より好ましくは115～135℃の低融点プロピレン系ランダム共重合体である。

【0017】

本発明におけるDSCによる T_m の測定は、セイコー電子工業製DSC測定装置を用い、約5mgの試料を200℃で5分間融解後、40℃まで10℃/minの速度で降温して結晶化した後に、更に10℃/minで200℃まで昇温して融解した時の融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

【0018】

本発明のプロピレン系ランダム共重合体は、バンパリーミキサー、ニーダー、押出機等を使用し、融点以上350℃以下の温度でラジカル発生剤の存在下で公知の方法で熱減成したもの、あるいは熱減成しないものを、単独あるいは混合して使用しても構わない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。

【 0 0 1 9 】

上記有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート等があげられる。

【 0 0 2 0 】

また、本発明では、上記のようにして得られたプロピレン系ランダム共重合体を単独でも、複数の種類を併用したものをを用いることができる。特に、 T_m が115～165℃の範囲内のものをを用いることが好ましい。さらに、IPPやSPP等他のポリオレフィンを混合したものも使用できる。用途にもよるが、全樹脂において、IPPやSPPは、50重量%まで混合することができる。

【 0 0 2 1 】

本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体は、上記プロピレン系ランダム共重合体に、 α, β -不飽和カルボン酸及び塩素を導入することにより得られるが、その製造は次に挙げる2つの方法により製造可能である。すなわち、プロピレン系ランダム共重合体にあらかじめ α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させた後、塩素化反応を行う方法(第一の方法)と、塩素化反応を行った後に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させ方法(第二の方法)である。第一の方法の方が、最終的な水性分散液の

諸物性が優れる。

【0022】

以下にその具体的な製造方法を例示する。第一の方法において、まずプロピレン系ランダム共重合体に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する方法は、ラジカル開始剤の有無によらずグラフト重合できるが、開始剤を用いる方が好ましく、例えばベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-*m*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物を用いることが好ましい。ラジカル開始剤の種類や使用量は反応条件により適宜選択できるが、プロピレン系ランダム共重合体（固形分）に対して、0.1～5重量%程度使用することが望ましい。これより少ないとグラフト反応率が低下し、多くてもグラフト反応率の低下や内部架橋、低分子量化等の副反応が生じる。ラジカル発生剤の存在下で上記樹脂を融点以上に加熱溶融して反応させる方法（溶融法）、上記樹脂を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル発生剤の存在下で加熱攪拌して反応させる方法（溶液法）等、公知の方法によって行うことが出来る。

【0023】

溶融法の場合には、パンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機等を使用し融点以上300℃以下の温度で短時間で反応させるので、操作が簡単であるという利点がある。

【0024】

一方、溶液法に於いては、有機溶剤としてトルエン、キシレン等の芳香族系溶剤を使うことが望ましいが、他にエステル系溶剤、ケトン系溶剤等を一部混合して使用しても差し支えない。反応に用いるラジカル発生剤は公知のものの中より適宜選択することが出来るが、特に有機過酸化物系化合物が望ましい。有機過酸化物系化合物としては、上記したものを用いることができる。

【0025】

溶液法の場合は、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合した後、塩素化反応をする場合には上記溶媒を揮発させ、クロロホルム等の塩素化溶媒に置き換える必要があるため、第一の方法では溶融法の方が好ましい。

【 0 0 2 6 】

続いて行われる塩素化反応は公知の方法で容易に実施できる。例えば、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合したプロピレン系ランダム共重合体を、水、クロロホルム等の媒体に分散又は溶解し、触媒の存在下あるいは紫外線照射下において加圧又は常圧下に50～130℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込むことにより行われる。50℃未満では塩素化反応が不均一となり、溶剤溶解性が悪化し、130℃より高いと塩素化反応中に低分子化が起こり、接着性や印刷適性が低下する。

【 0 0 2 7 】

第二の方法である塩素化反応を行った後 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト重合させる方法では、まず、プロピレン系ランダム共重合体をクロロホルム等の塩素系溶剤に溶解し、第一の方法と同様に塩素化反応を行い塩素化プロピレン系ランダム共重合体を製造した後、溶媒をトルエン、キシレン等の溶媒に変更し、次いで α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物を上記有機過酸化物の存在下でグラフト共重合を行う。反応温度は50℃以上、溶媒の沸点以下の温度で実施できる。

【 0 0 2 8 】

第一の方法及び第二の方法において、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物、開始剤の添加順序、方法等は適宜選択できる。また、反応終了時に減圧工程を設け、残留するモノマー類を取り除くこともできる。

【 0 0 2 9 】

本発明では、溶剤抽出等の低分子量成分除去工程を設けなくとも諸物性が優れることを特徴としているが、低分子量成分除去を行っても当然構わない。低分子量成分除去を行う場合には、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物をグラフト重合させた後に行うのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

本発明において、プロピレン系ランダム共重合体に α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合する目的は、本発明の水性分散液をプライマーとして使用した場合に、上塗り塗料との付着性を付与するためであり、更に水へ

の分散性を高めるためである。塩素化ポリオレフィン は元来極性は低く、そのままではプライマー(下塗り剤)として使用した場合、PP素材との付着性は良好であるが、極性の高い上塗り塗料(例えばポリウレタン塗料、メラミン塗料)との付着性はほとんどない。従って、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合することによって塩素化ポリオレフィンの極性を高めることが重要になる。

【0031】

使用できる α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物としては、例えば、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸及びこれらの無水物、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、メサコン酸などが例示できる。これら不飽和カルボン酸又はその無水物を単独あるいは組み合わせて使用できるが、ポリオレフィン樹脂へのグラフト性を考慮すると無水マレイン酸が最も適している。

【0032】

本発明において、 α, β -不飽和カルボン酸またはその無水物をグラフト共重合によって導入する量は、原料プロピレン系ランダム共重合体に対して0.1～20重量%が最適である。この範囲より含有量が少ないと良好な水性分散液が得られず、付着性等も低下し、逆に多すぎると未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物が多く発生したり、耐水性等が低下するため好ましくない。より好ましくは、1.0～10重量%である。尚、 α, β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト重量%は、アルカリ滴定法、あるいはFT-IR法により求めることができる。

【0033】

カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素含有率は、低いほどポリプロピレン系樹脂への付着性は良くなるが、低すぎると樹脂の軟化点、融点が上昇するため、低温焼付け時の付着性が低下する。また、塩素含有率が高くなるとポリプロピレン系樹脂との付着性が低下するため、塩素含有率は5～40重量%、好ましくは15～30重量%が最適である。尚、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の塩素化度は、JIS K 7210に準じて滴定により求められる。

【 0 0 3 4 】

本発明で用いるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体の重量平均分子量（以下、 M_w ）は、10,000～300,000である。10,000未満では樹脂の凝集力が不足し、300,000を超えるとインキ及び接着剤のハンドリングが低下するため好ましくない。尚、本発明における M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPC、標準物質：ポリスチレン樹脂）によって測定された値である。

【 0 0 3 5 】

塩素化ポリオレフィン（ポリオレフィン）は紫外線や、高熱にさらされると脱塩酸を伴い劣化する。特に、乳化工程で加熱されたり、機械的なせん断力を受けると脱塩酸しやすい。カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体が脱塩酸により劣化を起こすと、樹脂の着色とともにPP基材への付着性低下等の物性低下をはじめ、遊離する塩酸により水性分散液の安定性が低下したり、作業環境の悪化を引き起こすことから、安定剤の添加は必須である。安定剤として特に好ましいのはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は特に限定されないが、塩素化樹脂と相溶するものが好ましく、エポキシ当量が100から500程度のもので、一分子中にエポキシ基を1個以上有するエポキシ化合物が例示できる。たとえば、天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸などの過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油、また、オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類、シクロヘキセンオキサイド、 α -ピネンオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環式エポキシ化合物、ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロロヒドリンを縮合した、例えばビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が例示される。その他、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、s-ブチルフェニルグリシジルエーテル、t-ブチルフェニルグリシジルエーテ

ル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類が例示される。また、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類、ハイドロタルサイト類化合物も使用でき、これらを併用して使用してかまわない。

【 0 0 3 6 】

エポキシ化合物の使用量はエポキシ当量や使用条件により適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体重量に対して0.1~10重量%が好ましい。0.1重量%より少ないと安定剤としての効果がなく、10重量%より多いと不経済であるだけでなく、物性低下を起こすこともある。エポキシ化合物は、乳化工程前に添加して熱や機械的せん断力により発生する遊離塩酸を補足できるし、あるいは乳化後に別に水性化されたエポキシ化合物を添加し、貯蔵時や使用時に遊離塩酸によってpHが変動することの無いよう調整することもできる。

【 0 0 3 7 】

本発明において、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を分散含有する水性分散液とはエマルションの状態であるものを示し、公知の方法により得ることができる。例えば、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を約100℃で熔融させ、安定剤、少量の有機溶剤、必要により界面活性剤及び塩基性物質を加えて熔融混練した後、80~98℃の水を加えてW/O型エマルションを形成させ、引き続き水を加えながらO/W型エマルションに転相させる方法を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

乳化装置としては、例えば円筒型反応機にアンカー型攪拌羽根やマックスブレンド型攪拌羽根を供えたもの、あるいは、更にホモジナイザー、ディスパー等の高速攪拌機を備えたもの、例えば、ハーモテック（エム・テクニク製）、ハイビスディスパーミックス（特殊機化工業製）、コンピミックス（特殊機化工業製）等、さらに、二軸押出機等を使用できる。また、攪拌装置を備えたオートクレーブ等の装置を用いて加圧下、100℃以上の温度で乳化することもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明において、乳化時に、界面活性剤を用いると、より安定な水性分散液が得られる効果があり、特に濃度が高い水性分散液を得る場合に用いるとよい。界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、しょ糖エステル、ソルビタンアルキルエステル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコールエステル、ポリグリセリンエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪酸モノグリセリド、ポリオキシアルキレンアルキルアミン等のノニオン界面活性剤が挙げられる。アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤を前記ノニオン界面活性剤と併用し、水性分散液の分散性向上等を行うことができるが、塗膜の耐水性を著しく低下させるため、極少量の使用に限られる。界面活性剤の種類、添加量は、適宜選択できるが、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体に対して、5～30重量%（対固形分）が好ましい。これより少ないと、水性分散液の安定性が悪くなり、又多いと、耐水性が著しく低下するため、好ましくない。

【 0 0 4 0 】

さらに、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を上記界面活性剤と塩基性物質を併用して乳化すると、カルボキシル基を塩基性物質で中和して水への分散性を向上させることができる。塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モルホリン等を例示することができる。使用する塩基性物質の種類、量は適宜選択できるが、水性分散液のpHが6～9.5、好ましくは7～8.5になるよう設計する。pHが6より小さいと分散性が低下し、9.5より大きいと塩酸の脱離が著しく好ましくない。

【 0 0 4 1 】

本発明の水性分散液の濃度は、用途により適宜選択すればよい。分散液濃度は高すぎても低すぎても塗工作業性が損なわれるため、カルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体固形分濃度 5 ～ 6 0 wt% が好ましい。

【 0 0 4 2 】

本発明における水性分散液は、ポリオレフィン系のフィルム、シート、成型物に適用できるプライマー、塗料、インキや接着剤として用いることができる。そのままコーティングして用いてもよいが、本発明の効果を損なわない範囲で、乾燥速度を速めるための溶剤、顔料、その他粘度調整剤、一次防錆剤、消泡剤、濡れ性改善剤、流動助剤、防カビ剤等の添加剤を必要量加えて用いてもよい。また、該水性分散液から得られる塗膜はそれだけでバランスのとれた物性を示すが、必要であれば他の水性樹脂、例えば水性ウレタン樹脂、水性ブロックイソシアネート、水性エポキシ樹脂、水性アクリル樹脂、水性フェノール樹脂、水性アミノ樹脂、水性アルキド樹脂、水性塩化ゴム、水性シリコン樹脂等をさらに添加して用いても差し支えない。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれによって限定されるものではない。

【 0 0 4 4 】

〔物性の測定方法〕

・ MFR (Melt Flow Rate)

J I S - K - 6 7 5 8 ポリプロピレン試験方法のメルトフローレート（条件：230℃、加重2.16kgf）により測定した。

・ T_m

セイコー社製 D S C 測定装置を用い、試料（約 5 mg）を採り、200℃で 5 分間融解した。その後、40℃まで 10℃/min の速度で降温して結晶化した後に、更に 10℃/min で 200℃まで昇温して、融解したときの融解ピーク温度及び融解終了温度で評価した。

- ・塩素含有率

J I S - K 7 2 2 9 に準じて測定。

- ・M_w

G P C (標準物質：ポリスチレン樹脂) によって測定。

- ・不飽和カルボン酸又はその無水物グラフト量：

アルカリ滴定法で求めた。

- ・粘度

B型粘度計を用いて測定。回転数は60rpm、#2ローターを使用。

- ・平均粒子径

ゼータサイザー3000HS (シスメックス (株)) を用いて測定。

【0045】

[試作例1]

メタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体 (ノバテック、日本ポリケム (株) 製 MFR=7.0g/10min、T_m=125℃) 100重量部、粉末状無水マレイン酸 (日本油脂製) 4重量部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド2重量部を混練した。その後、二軸押出機 (L/D=60、φ15mm、第1バレル～第8バレル) に供給し、滞留時間が5分、回転数300rpm、バレル温度が120℃ (第1、2バレル)、180℃ (第3、4バレル)、100℃ (第5バレル)、130℃ (第6～8バレル) の条件で反応を行い、第6、7、8バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性プロピレン系ランダム共重合体を得た。この樹脂2kgをガラスライニングされた50L容反応釜に投入し、20Lのクロロホルムを加えた。2kg/cm²の圧力下、紫外線を照射しながら、ガス状の塩素を反応釜底部より吹き込み塩素化した。途中抜き取りを行い、それぞれ溶媒であるクロロホルムをエバポレーターで留去し、固形分30重量%に調整した。このクロロホルム溶液に、安定剤 (*t*-ブチルフェニルグリシジルエーテル) を対樹脂1.5重量%加えた後、二軸押出機 (L/D=34、φ40mm、第1バレル～第7バレル) に供給し、滞留時間が10分、回転数50rpm、バレル温度が90℃ (第1～6バレル)、70℃ (第7バレル) の条件で固形化を行った。第1、4、5、6バレルで減圧処理を行い、無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を得た。

【 0 0 4 6 】

得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のMwは77,000、無水マレイン酸グラフト重量は2.4重量%となり、塩素含有率は20.5重量%と15.6重量%の2種類のものが得られた。

【 0 0 4 7 】

〔試作例2〕

S P P (MFR=3.7g/10min、Tm=130℃) を二軸押出機(L/D=34、φ40mm、第1バレル～第7バレル)に供給し、滞留時間が10分、バレル温度が350℃(第1バレル～第7バレル)の条件で熱減成を行い、190℃における溶融粘度が約2000mPa・sの樹脂を得た。得られた樹脂を試作例1におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例1と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化S P Pを得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化S P Pの重量平均分子量は58,000で無水マレイン酸グラフト重量は2.8重量%となり、塩素含有率は20.4重量%と15.5重量%の2種類のものが得られた。

【 0 0 4 8 】

〔試作例3〕

チーグラ・ナッタ触媒を使用して得られたプロピレンーエチレン共重合体(エチレン含量5%、溶融粘度830mPa・s/180℃、Tm=126℃)を試作例1におけるメタロセン触媒を使用して製造したプロピレン系ランダム共重合体と置き換えて、試作例1と同様の操作で無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合体を得た。得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレンーエチレン共重合体の重量平均分子量は66,000で無水マレイン酸グラフト重量は2.5重量%となり、塩素含有率は20.5重量%と15.8重量%の2種類のものが得られた。

【 0 0 4 9 】

〔実施例1〕

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた2L容4つ口フラスコ中に、試作例1で得られた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体のうち塩素含有率が20.5重量%のものを200g、界面活性剤(エソミンT/25、ライオン製)33g、ステアリルグリシジルエーテル8g、キシレン36gを添加し、120

℃で30分混練した。次に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール8gを5分かけて添加し、5分保持した後、90℃の温水970gを40分かけて添加した。減圧処理を行い、キシレンを除去した後、室温まで攪拌しながら冷却し、水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.0で、粘度は97mPa・s/25℃であり、平均粒子径は220nmであった。

【 0 0 5 0 】

〔実施例 2〕

実施例 1 における無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体を試作例 1 で得られた塩素含有率15.6重量%のものに替え、更に界面活性剤をエレミノールNA-120（三洋化成製）に替えて、実施例 1 と同様の操作で水性分散液を得た。水性分散液の固形分は30重量%、pH=7.3で、粘度は148mPa・s/25℃であり、平均粒子径は254nmであった。

【 0 0 5 1 】

〔比較例 1〕

試作例 2 で得られた塩素含有率20.4重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオタクティックポリプロピレンを用いて、実施例 1 と同様に、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=6.9で、粘度は94mPa・s/25℃であり、平均粒子径は194nmであった。

【 0 0 5 2 】

〔比較例 2〕

試作例 2 で得られた塩素含有率15.5重量%の無水マレイン酸変性塩素化シンジオタクティックポリプロピレンを用いて、実施例 2 と同様に、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.5で、粘度は237mPa・s/25℃であり、平均粒子径は241nmであった。

【 0 0 5 3 】

〔比較例 3〕

試作例 3 で得られた塩素含有率20.5重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を用いて、実施例 1 と同様に、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.2で、粘度は67mPa・s

／25℃であり、平均粒子径は83nmであった。

【 0 0 5 4 】

[比較例 4]

試作例 3 で得られた塩素含有率15.8重量%の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体を用いて、実施例 2 と同様にして、水性分散液を調製した。得られた水性分散液の物性は、固形分が30重量%、pH=7.5で、粘度は205mPa・s／25℃であり、平均粒子径は262nmであった。

【 0 0 5 5 】

[性能試験]

実施例 1 ～ 2、比較例 1 ～ 4 で得られた水性分散液について、それぞれ濡れ性改善剤としてサーフロンS-141（セイミケミカル製）の1%水溶液を1.5重量%（対水性分散液）添加した後、下記のヒートシール強度試験、プライマー試験を行った。結果を表1に示す。

【 0 0 5 6 】

○ヒートシール強度試験

コロナ表面処理された延伸ポリプロピレンフィルムに、#8のマイヤーバーを用いて試料を塗布し、室温で15時間乾燥した。塗布面同士を重ね合わせ、No. 276ヒートシールテスター（安田精機製作所）を用いて1.5kg/cm²、90℃、10秒間の条件でヒートシールを行った。各試験片を1cm幅となるように切断し、引っ張り試験機を用いて5kg重、100mm/minの条件で引き剥がし、その剥離強度を測定した。3回試験を行って、その平均値を結果とした。

【 0 0 5 7 】

○プライマー試験

イソプロパノールで表面をワイプした超高剛性ポリプロピレン板に乾燥被膜厚が10以上15μm以下となるようにスプレー塗布し、90℃で30分間乾燥を行った。次に、2液型上塗り白塗料を、乾燥被膜厚が45以上50μm以下となるようスプレー塗布し、15分室温に静置した後、90℃で30分間焼付を行った。試験片を室温で3日間静置した後、下記の試験を行った。

・ 付着性

塗面上に2mm間隔で素地に達する100個の基盤目を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180° 方向に引き剥し、塗膜の残存する程度で判定した。

・耐ガソール性

試験片をレギュラーガソリン/エタノール=9/1(v/v)に120分浸漬し塗膜の状態を観察した。

・耐温水性

40℃の温水に試験片を240時間浸漬し、塗膜の状態と付着性を調べた。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1

	塩素化度	ヒートシール強度 (g/15mm)	プライマー試験		
			付着性	耐ガソール性	耐温水性
実 1	20.5%	460	100/100	異常なし	異常なし 100/100
実 2	15.6%	550	100/100	異常なし	異常なし 100/100
比 1	20.4%	190	70/100	10 分で剥離	異常なし 30/100
比 2	15.5%	180	75/100	10 分で剥離	異常なし 50/100
比 3	20.5%	220	100/100	5 分で剥離	ブリストア有り 25/100
比 4	15.8%	240	100/100	10 分で剥離	ブリストア有り 30/100

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

以上の結果から、本発明の無水マレイン酸変性塩素化プロピレン系ランダム共重合体の水性分散液は、90℃という低温の乾燥、熱処理条件下でも良好な物性を

示していることが分かる。また、ハイソリッド化にも対応できる。

【 0 0 6 0 】

一方、無水マレイン酸変性塩素化 S P P の水性分散液は付着性が劣っており、その影響で耐ガソール性、耐温水性ともに低下している。また、チーグラ・ナッタ触媒を用いた無水マレイン酸変性塩素化プロピレン-エチレン共重合体の水性分散液は、付着性は比較的良好であるが、分子量分布が広く、溶剤や水に弱い低分子量成分が存在するため、耐ガソール性、耐温水性ともに低下する。

【 0 0 6 1 】

従って、単に従来の低融点ポリオレフィンを原料として得た水性分散液と異なり、本発明のカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体を含有する水性分散液は、より低塩素化度、高分子量の塩素化樹脂を使用してもハイソリッドの水性分散液を製造でき、更に低温焼付条件でも優れた物性を発現する、有用な樹脂であり、特に、プライマー、塗料、インキ、接着剤用に有効であることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハイソリッド化が可能で、低温焼付時にも良好なポリオレフィン基材への付着性、耐ガソール性を有する新規な水性分散液を提供することを目的とする。

【解決手段】 塩素含有率が5～40重量%、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその無水物のグラフト量が0.1～20重量%、重量平均分子量が10,000～300,000であるカルボキシル基含有塩素化プロピレン系ランダム共重合体及び安定剤を分散含有することを特徴とする水性分散液、およびその製造方法と用途。

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 0 5 8 4 1 9
受付番号	5 0 2 0 0 3 0 1 6 2 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 3 月 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 3月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183484]

1. 変更年月日 1993年 4月 7日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都北区王子1丁目4番1号

氏 名 日本製紙株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.